

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference MIK 46 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FI99/00741	International filing date (<i>day/month/year</i>) 13.09.1999	Priority date (<i>day/month/year</i>) 11.09.1998
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC ₇ C23C 16/00, C23C 16/44, C30B 25/02, C30B 29/22, H01L 39/24, H01L 39/12		
Applicant ASM Microchemistry Ltd et al		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08.03.2000	Date of completion of this report 01.11.2000
Name and mailing address of the IPEA/SE Patent- och registreringsverket Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. 08-667 72 88	Authorized officer Ulrika Nilsson/ELY Telephone No. 08-782 25 00

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement) under article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language english which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☒ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheet/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2 (c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item I and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI99/00741

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	<u>1-19</u>	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	<u>1-19</u>	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-19</u>	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

The claimed invention relates to a method for growing oxide thin films containing barium and strontium.

The aim of the invention is to produce dielectric thin films having high permittivities for use in microelectronics and optoelectronics.

For this purpose the claimed method comprises growing oxide films by the ALE-process by using cyclopentadienyl compounds of strontium and/or barium as precursors, together with titanium compounds and a reactive oxygen precursor.

The following documents are cited in the International Search Report:

D1: EP 0 344 352 A1

D2: FR 2 626 110 A1

D3: US 4 927 670 A

D4: US 4 058 430 A

D5: Materials Science and Engineering, Volume B41, 1996, Lauri Niinistö et al, "Synthesis of oxide thin films and overlayers by atomic layer epitaxy for advanced applications".

D1 reveals a method for epitaxially growing sequences of atomic layers of oxide using bariumcyclopentadienyl as a precursor.

D2 relates to a method for growing oxide thin films. According to D2, organometallic compounds are thermally decomposed at reduced pressure and mixed with an oxidising gas. The composition of the organometallic compound and the oxidising gas forms a superconductive layer.

.../...

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI99/00741

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: V.

D3 relates to a CVD-process for preparing a composite article of a thin mixed metal oxide film coated on a substrate. Alkylcyclopentadienyl metal compound precursors of barium and strontium are used together with an oxidising agent.

It is considered obvious to a person skilled in the art to grow oxide thin films containing barium and strontium as in D3 with the help of the processes described in D1 and D2.

Therefore, the method according to claim 1 is considered to lack an inventive step.

The features according to claims 2-19 can either be found as forms of executions in D1-D3 or are considered to merely express routine techniques and therefore do not involve an inventive step.

D4 and D5 only disclose the general state of the art concerning methods for producing thin films, and are not considered to be of particular relevance.

In view of the arguments stated above, the invention according to claims 1-19 is novel but is not considered to involve an inventive step. The invention according to claims 1-19 fulfils the criterion of industrial applicability.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 12 May 2000 (12.05.00)	
International application No. PCT/FI99/00741	Applicant's or agent's file reference NEST 81 PCT
International filing date (day/month/year) 13 September 1999 (13.09.99)	Priority date (day/month/year) 11 September 1998 (11.09.98)
Applicant LESKELÄ, Markku et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

08 March 2000 (08.03.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer F. Baechler Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

The demand must be filed directly with the competent International Preliminary Examining Authority or, if two or more Authorities are competent, with the one chosen by the applicant. The full name or two-letter code of that Authority may be indicated by the applicant on the line below:

IPEA/ SE

PCT

CHAPTER II

DEMAND

under Article 31 of the Patent Cooperation Treaty:

The undersigned requests that the international application specified below be the subject of international preliminary examination according to the Patent Cooperation Treaty and hereby elects all eligible States (except where otherwise indicated).

For International Preliminary Examining Authority use only	
Identification of IPEA	Date of receipt of DEMAND
Box No. I IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION	
Applicant's or agent's file reference MIK 46 PCT	
International application No. PCT/FI99/00741	International filing date (day/month/year) 13 September 1999 (13.09.99)
(Earliest) Priority date (day/month/year) 11 September 1998 (11.09.98)	
Title of invention Method for growing oxide thin films containing barium and strontium	
Box No. II APPLICANT(S)	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	
ASM Microchemistry Ltd Kutojantie 2 B FIN-02630 Espoo Finland	
Telephone No.:	
Facsimile No.:	
Teleprinter No.:	
State (that is, country) of nationality: Finland	State (that is, country) of residence: Finland
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	
LESKELÄ, Markku Rauduntie 19 D FIN-02130 Espoo Finland	
State (that is, country) of nationality: Finland	State (that is, country) of residence: Finland
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	
RITALA, Mikko Antreantie 8 B 4 FIN-02140 Espoo Finland	
State (that is, country) of nationality: Finland	State (that is, country) of residence: Finland
<input checked="" type="checkbox"/> Further applicants are indicated on a continuation sheet.	

Continuation of Box No. II APPLICANT(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the demand.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

HATANPÄÄ, Timo
Aamuyönkuja 3 B
FIN-02210 Espoo
Finland

State (that is, country) of nationality:
Finland

State (that is, country) of residence:
Finland

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

HÄNNINEN, Timo
Pitkäsillanranta 7 - 9 A 10
FIN-00530 Helsinki
Finland

State (that is, country) of nationality:
Finland

State (that is, country) of residence:
Finland

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

VEHKAMÄKI, Marko
Rautalammintie 3 B 409
FIN-00550 Helsinki
Finland

State (that is, country) of nationality:
Finland

State (that is, country) of residence:
Finland

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:



Further applicants are indicated on another continuation sheet.

Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCEThe following person is ☒ agent ☐ common representativeand ☒ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination.☐ is hereby appointed and any earlier appointment of (an) agent(s)/common representative is hereby revoked.☐ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s)/common representative appointed earlier.Name and address: *(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*SEPPO LAINE OY
Itämerenkatu 3 B
FIN-00180 Helsinki
Finland

Telephone No.:

+358-9-68 59 560

Facsimile No.:

+358-9-68 59 56 10

Teleprinter No.:

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.**Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION****Statement concerning amendments:***

1. The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of:

☒ the international application as originally filedthe description ☐ as originally filed
☐ as amended under Article 34the claims ☐ as originally filed
☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement)
☐ as amended under Article 34the drawings ☐ as originally filed
☐ as amended under Article 342. ☐ The applicant wishes any amendment to the claims under Article 19 to be considered as reversed.3. ☐ The applicant wishes the start of the international preliminary examination to be postponed until the expiration of 20 months from the priority date unless the International Preliminary Examining Authority receives a copy of any amendments made under Article 19 or a notice from the applicant that he does not wish to make such amendments (Rule 69.1(d)). *(This check-box may be marked only where the time limit under Article 19 has not yet expired.)*

* Where no check-box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or, where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.

Language for the purposes of international preliminary examination: English☐ which is the language in which the international application was filed.☐ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search.☒ which is the language of publication of the international application.☐ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination.**Box No. V ELECTION OF STATES**The applicant hereby elects all eligible States *(that is, all States which have been designated and which are bound by Chapter II of the PCT)*

excluding the following States which the applicant wishes not to elect:

Box No. VI CHECK LIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No. IV, for the purposes of international preliminary examination:

- | | | |
|--|---|--------|
| 1. translation of international application | : | sheets |
| 2. amendments under Article 34 | : | sheets |
| 3. copy (or, where required, translation) of amendments under Article 19 | : | sheets |
| 4. copy (or, where required, translation) of statement under Article 19 | : | sheets |
| 5. letter | : | sheets |
| 6. other (<i>specify</i>) | : | sheets |

For International Preliminary
Examining Authority use only

received not received

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

The demand is also accompanied by the item(s) marked below:

- | | |
|--|---|
| 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet | 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature |
| 2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney | 5. <input type="checkbox"/> nucleotide and or amino acid sequence listing in computer readable form |
| 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: | 6. <input type="checkbox"/> other (<i>specify</i>): |

Box No. VII SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the demand).

For the applicants

Seppo Laine Oy

Christoffer Sundman

For International Preliminary Examining Authority use only

1. Date of actual receipt of DEMAND:
2. Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 60.1(b):
3. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 or 5, below, does not apply. ☐ The applicant has been informed accordingly.
4. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the period of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 80.5.
5. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82.

For International Bureau use only

Demand received from IPEA on:

PCT REQUEST

NEST 81 PCT

Original (for SUBMISSION) - printed on 13.09.1999 04:46:29 PM

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form - PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared using	PCT-EASY Version 2.84 (updated 01.07.1999)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	National Board of Patents and Registration (Finland) (RO/FI)
0-7	Applicant's or agent's file reference	NEST 81 PCT
I	Title of invention	METHOD FOR GROWING OXIDE THIN FILMS CONTAINING BARIUM AND STRONTIUM
II	Applicant	
II-1	This person is:	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	ASM Microchemistry Ltd
II-5	Address:	Kutojantie 2 B FIN-02630 Espoo Finland
II-6	State of nationality	FI
II-7	State of residence	FI
III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is:	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	LESKELÄ, Markku
III-1-5	Address:	Rauduntie 19 D FIN-02130 Espoo Finland
III-1-6	State of nationality	FI
III-1-7	State of residence	FI

PCT REQUEST

NEST 81 PCT

Original (for SUBMISSION) - printed on 13.09.1999 04:46:29 PM

III-2	Applicant and/or inventor	applicant and inventor
III-2-1	This person is:	US only
III-2-2	Applicant for	RITALA, Mikko
III-2-4	Name (LAST, First)	Antreantie 8 B 4
III-2-5	Address:	FIN-02140 Espoo Finland
III-2-6	State of nationality	FI
III-2-7	State of residence	FI
III-3	Applicant and/or inventor	applicant and inventor
III-3-1	This person is:	US only
III-3-2	Applicant for	HATANPÄÄ, Timo
III-3-4	Name (LAST, First)	Aamuyönkuja 3 B
III-3-5	Address:	FIN-02210 Espoo Finland
III-3-6	State of nationality	FI
III-3-7	State of residence	FI
III-4	Applicant and/or inventor	applicant and inventor
III-4-1	This person is:	US only
III-4-2	Applicant for	HÄNNINEN, Timo
III-4-4	Name (LAST, First)	Pitkäsillanranta 7 - 9 A 10
III-4-5	Address:	FIN-00530 Helsinki Finland
III-4-6	State of nationality	FI
III-4-7	State of residence	FI
III-5	Applicant and/or inventor	applicant and inventor
III-5-1	This person is:	US only
III-5-2	Applicant for	VEHKAMÄKI, Marko
III-5-4	Name (LAST, First)	Rautalammintie 3 B 409
III-5-5	Address:	FIN-00550 Helsinki Finland
III-5-6	State of nationality	FI
III-5-7	State of residence	FI
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name	SEPPO LAINE OY
IV-1-2	Address:	Itämerenkatu 3 B FIN-00180 Helsinki Finland
IV-1-3	Telephone No.	09-6859 560
IV-1-4	Facsimile No.	09-6859 5610
IV-1-5	e-mail	seppo.laine@selpat.fi

PCT REQUEST

NEST 81 PCT

Original (for SUBMISSION) - printed on 13.09.1999 04:46:29 PM

V V-1	Designation of States Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AP: GH GM KE LS MW SD SL SZ UG ZW and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH&LI CN CR CU CZ DE DK DM EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZA ZW
V-5	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE
VI-1	Priority claim of earlier national application:	
VI-1-1	Filing date	11 September 1998 (11.09.1998)
VI-1-2	Number	981959
VI-1-3	Country	FI
VI-2	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1
VII-1	International Searching Authority Chosen	Swedish Patent Office (ISA/SE)

PCT REQUEST

NEST 81 PCT

Original (for SUBMISSION) - printed on 13.09.1999 04:46:29 PM

VIII	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	R quest	4	-
VIII-2	Description	12	-
VIII-3	Claims	4	-
VIII-4	Abstract	1	nest81.txt
VIII-5	Drawings	3	-
VIII-7	TOTAL	24	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-9	Separate signed power of attorney		-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	diskette
VIII-17	Other (specified):	copy of office action	-
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
VIII-19	Language of filing of the international application	Finnish	
IX-1	Signature of applicant or agent		
IX-1-1	Name	SEPPO LAINE OY	
IX-1-2	Name of signatory	Jari Lipsanen	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/SE
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--

RECORD COPY

1/4

PCT REQUEST

NEST 81 PCT

Original (for SUBMISSION) - printed on 13.09.1999 04:46:29 PM

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	PCT/FI 99 / 0 0 7 4 1
0-2	International Filing Date	13 SEP 1999 (13. 09. 99)
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	The Finnish Patent Office PCT International Application
0-4	Form - PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared using	PCT-EASY Version 2.84 (updated 01.07.1999)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	National Board of Patents and Registration (Finland) (RO/FI)
0-7	Applicant's or agent's file reference	NEST 81 PCT
I	Title of invention	METHOD FOR GROWING OXIDE THIN FILMS CONTAINING BARIUM AND STRONTIUM
II	Applicant	
II-1	This person is:	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	ASM Microchemistry Ltd
II-5	Address:	Kutojantie 2 B FIN-02630 Espoo Finland
II-6	State of nationality	FI
II-7	State of residence	FI
III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is:	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	LESKELÄ, Markku
III-1-5	Address:	Rauduntie 19 D FIN-02130 Espoo Finland
III-1-6	State of nationality	FI
III-1-7	State of residence	FI

PCT REQUEST

NEST 81 PCT

Original (for SUBMISSION) - printed on 13.09.1999 04:46:29 PM

III-2	Applicant and/ r invent r	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	RITALA, Mikko
III-2-5	Address:	Antreantie 8 B 4 FIN-02140 Espoo Finland
III-2-6	State of nationality	FI
III-2-7	State of residence	FI
III-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is:	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	HATANPÄÄ, Timo
III-3-5	Address:	Aamuyönkuja 3 B FIN-02210 Espoo Finland
III-3-6	State of nationality	FI
III-3-7	State of residence	FI
III-4	Applicant and/or inventor	
III-4-1	This person is:	applicant and inventor
III-4-2	Applicant for	US only
III-4-4	Name (LAST, First)	HÄNNINEN, Timo
III-4-5	Address:	Pitkäsillanranta 7 - 9 A 10 FIN-00530 Helsinki Finland
III-4-6	State of nationality	FI
III-4-7	State of residence	FI
III-5	Applicant and/or inventor	
III-5-1	This person is:	applicant and inventor
III-5-2	Applicant for	US only
III-5-4	Name (LAST, First)	VEHKAMÄKI, Marko
III-5-5	Address:	Rautalammintie 3 B 409 FIN-00550 Helsinki Finland
III-5-6	State of nationality	FI
III-5-7	State of residence	FI
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence	
	The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name	SEPPO LAINE OY
IV-1-2	Address:	Itämerenkatu 3 B FIN-00180 Helsinki Finland
IV-1-3	Telephone No.	09-6859 560
IV-1-4	Facsimile No.	09-6859 5610
IV-1-5	e-mail	seppo.laine@selpat.fi

PCT REQUEST

NEST 81 PCT

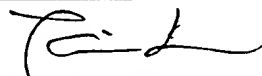
Original (for SUBMISSION) - printed on 13.09.1999 04:46:29 PM

V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<p>AP: GH GM KE LS MW SD SL SZ UG ZW and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT</p> <p>EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT</p> <p>EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT</p> <p>OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT</p>
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<p>AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH&LI CN CR CU CZ DE DK DM EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZA ZW</p>
V-5	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE
VI-1	Priority claim of earlier national application.	
VI-1-1	Filing date	11 September 1998 (11.09.1998)
VI-1-2	Number	981959
VI-1-3	Country	FI
VI-2	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1
VII-1	International Searching Authority Chosen	Swedish Patent Office (ISA/SE)

PCT REQUEST

NEST'81 PCT

Original (for SUBMISSION) - printed on 13.09.1999 04:46:29 PM

VIII	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	4	-
VIII-2	Description	12	-
VIII-3	Claims	4	-
VIII-4	Abstract	1	nest81.txt
VIII-5	Drawings	3	-
VIII-7	TOTAL	24	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-9	Separate signed power of attorney		-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	diskette
VIII-17	Other (specified):	copy of office action	-
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
VIII-19	Language of filing of the international application	Finnish	
IX-1	Signature of applicant or agent		
IX-1-1	Name	SEPPO LAINE OY	
IX-1-2	Name of signatory	Jari Lipsanen	

44 DELETED
BY RQ/FI

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	13 SEP 1999	(13-09-1999)
10-2	Drawings:		
10-2-1	Received		
10-2-2	Not received		
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application		
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)		
10-5	International Searching Authority	ISA/SE	
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid		

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	05 OCTOBER 1999	(05.10.99)
------	--	-----------------	------------

1/3

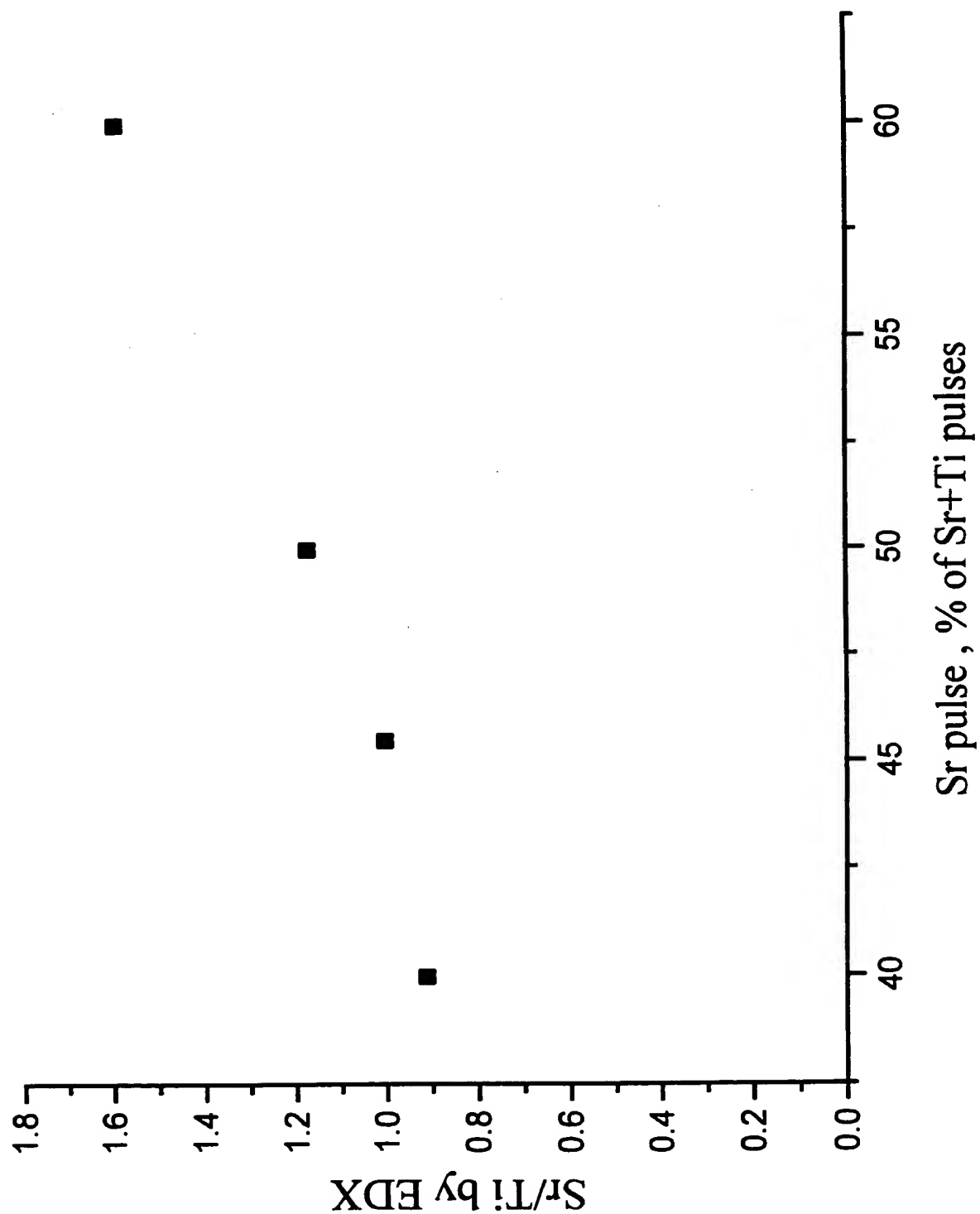


Fig. 1

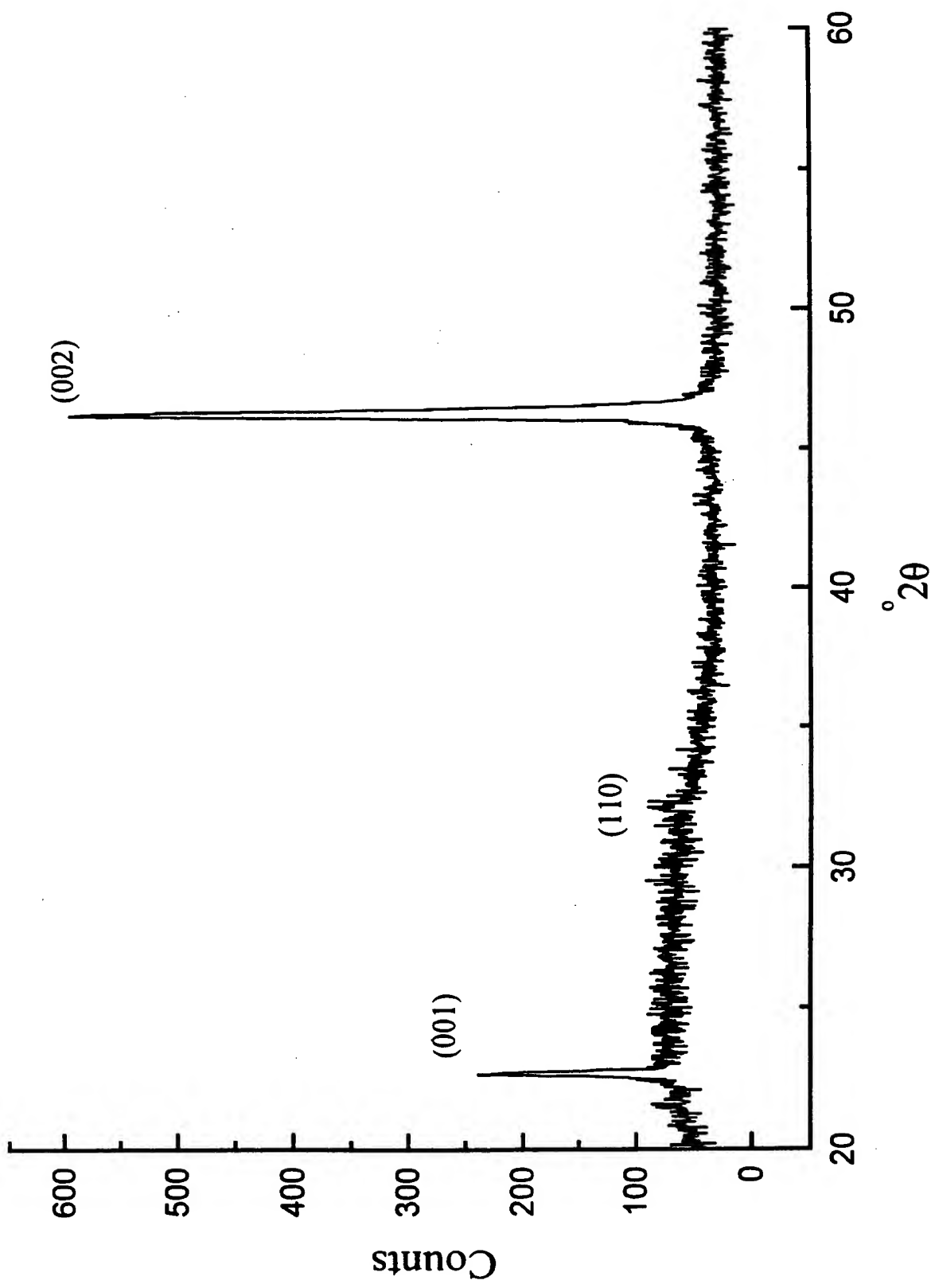


Fig. 2

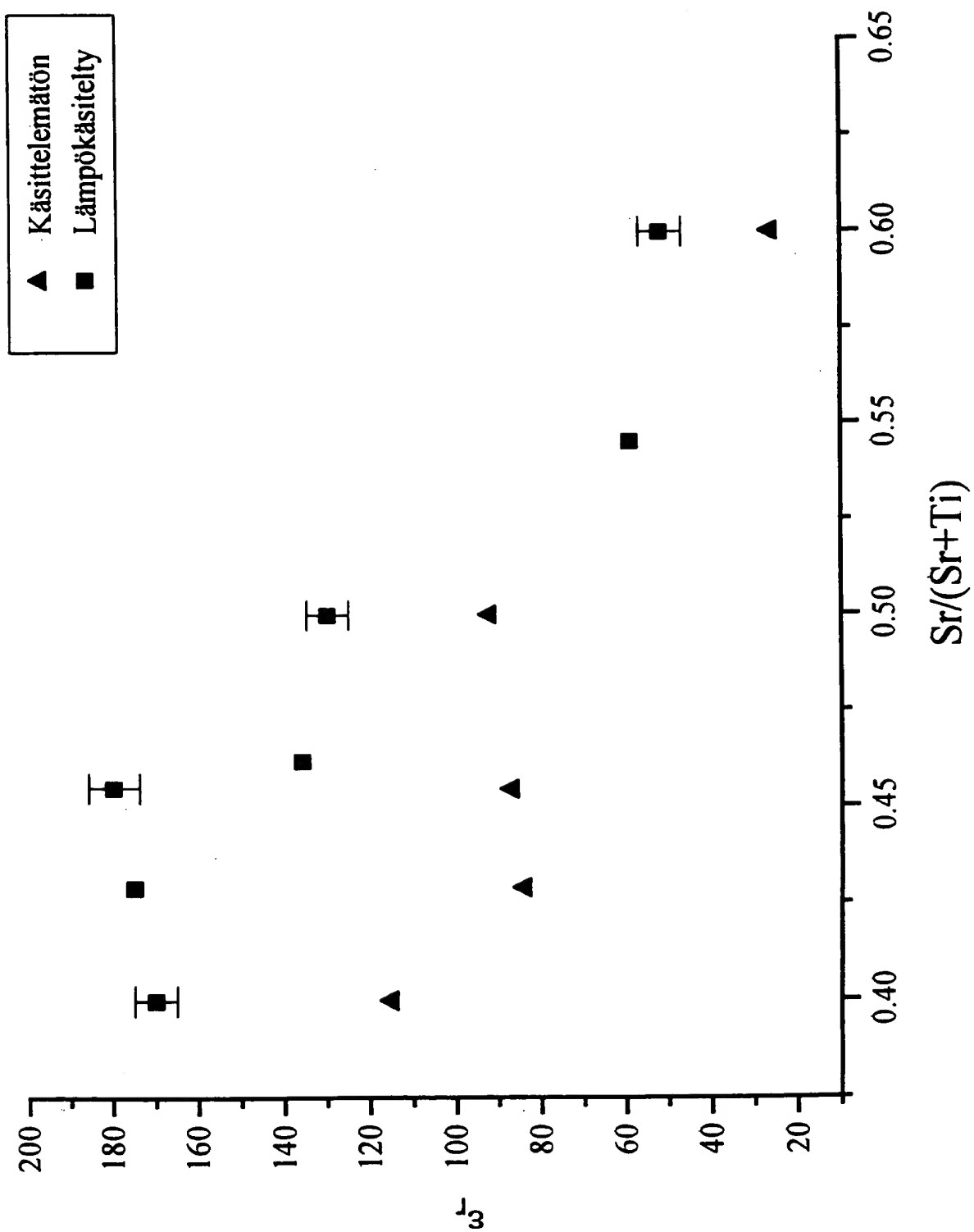


Fig. 3

Menetelmä bariumia ja strontiumia sisältävien oksidihutkalvojen kasvattamiseksi

5 Esillä oleva keksintö liittyy bariumia ja/tai strontiumia sisältäviin korkean dielektrisyysvakion oksidikalvoihin sekä suprajohdemateriaaleihin. Etenkin keksinnön kohteena on patenttivaatimuksen 1 johdannon mukainen menetelmä näiden kalvojen ja materiaalien valmistamiseksi.

10 Eristeohutkalvoja, joilla on suuri dielektrisyysvakio (permittiivisyys), tarvitaan mikro- ja optoelektroniikan monilla eri osa-alueilla. Etenkin mikroelektroniikan komponenttien jatkuva pientyminen on lisännyt tarvetta käyttää tällaisia eristekalvoja. Esimerkiksi DRAM (Dynamic Random Access Memory) -muistien kondensaattorien kapasitanssin tulee säilyä lähes vakiona samanaikaisesti kun niiden koko pienenee nopeasti, joten aiemmin käytetyt SiO_2 ja Si_3N_4 joudutaan korvaamaan materiaaleilla, joilla on niitä
15 suuremmat dielektrisyysvakiot. Optoelektroniikassa suuren dielektrisyysvakion eristekalvoja voidaan hyödyntää esimerkiksi elektroluminesenssinäytöissä, joissa niiden avulla voidaan pienentää näyttöjen käyttöjännitteitä. Osa suuren dielektrisyysvakion eristemateriaaleista, esim. BaTiO_3 , on myös ferroelektrisiä materiaaleja normaalilämpötiloissa, mikä laajentaa niiden käyttömahdollisuuksia edelleen
20 esimerkiksi NVRAM (Nonvolatile Random Access Memory) -muisteihin ja erilaisiin mikroelektromekaanisiin sovelluksiin.

Suuren dielektrisyysvakion lisäksi näiltä eristeohutkalvoilta vaaditaan mm. alhaista vuotovirran tiheyttä ja korkeata läpilyöntikenttää. Molempien ominaisuuksien
25 saavuttaminen edellyttää tiivistä ja virheetöntä kalvorakennetta. Luonnollisesti kalvojen ominaisuuksien tulee olla stabiileja käyttöolosuhteissa. Lisäksi etenkin mikroelektroniikan sovelluksissa kalvojen konformaalisuus eli kyky peittää monimutkaisen muotoiset pinnat tasaisesti saman paksuisella kalvolla on tärkeää, koska mikroelektroniikan komponenttien valmistuksessa kalvoja joudutaan kasvattamaan
30 hyvinkin syviin uriin ja reikiin.

Bariumia ja strontiumia sisältävät oksidihutkalvot ovat runsaasti käytettyjä ja tutkittuja eristekalvoja, joilla on suuri dielektrisyysvakio. Merkittäviä bariumia ja strontiumia sisältäviä oksidihutkalvoja ovat esimerkiksi BaTiO_3 , SrTiO_3 ja $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (x on 0-1). Näiden lisäksi voidaan mainita korkean lämpötilan suprajohteet, esim.

5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (x on 0-1), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{5+(2n-1)+\delta}$ ja $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{5+(2n-1)+\delta}$, ja niiden kanssa hilasopivat eristeet $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ja $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$ (D. L. Schulz ja T. J. Marks, Advanced Materials 6 (1994) 719). Kaikissa edellä mainituissa kaavoissa n on 1-3 ja δ 0-1. Muita bariumia ja strontiumia sisältäviä oksidikalvoja ovat esimerkiksi erilaiset niobaatit $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ja $(\text{Pb},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (L. M. Shephard, Ceramic Bulletin 71 (1992)

10 85). Näitä kalvoja on valmistettu monilla eri menetelmillä kuten sooli-geelimenetelmällä, erilaisilla fysikaalisilla kaasufaasimenetelmillä (PVD) (esim. höyrystys, sputterointi, laser-ablaatio) ja kemiallisilla kaasufaasimenetelmillä (CVD).

Sooli-geelimenetelmällä, erilaisilla fysikaalisilla kaasufaasimenetelmillä (PVD) (esim.

15 höyrystys, sputterointi, laser-ablaatio) ja kemiallisilla kaasufaasimenetelmillä (CVD) valmistetut kalvot ovat hyvälaatuisia. Sen sijaan tasalaatuisen ja -paksuisen kalvon valmistaminen silloin, kun kappaleen pintarakenne on monimutkainen, ei onnistu. Vain CVD-menetelmällä on mahdollista kasvattaa konformaalisia kalvoja syviin uriin ja reikiin (S. M. Bilodeau, Solid State Technology, July (1997) 235). CVD-

20 menetelmässäkin hyvä konformaalisuus saavutetaan vain silloin, kun kalvon kasvunopeuden määrää pintareaktion nopeus eikä lähtöaineiden diffuusio kalvon pinnalle. Tähän päästään silloin, kun pintareaktio on hitaampi kuin lähtöaineiden diffuusio kalvon pinnalle. Pintareaktio on hidas alhaisissa lämpötiloissa, mutta tällöin kalvon muut ominaisuudet jäävät kuitenkin usein huonoiksi, mikä johtuu sekä kalvon

25 heikosta kiteisyydestä että vaikeuksista kontrolloida sen koostumusta (C. S. Kang et al., Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 36 (1997) 6946; M. Kiyotoshi ja K. Eguchi, Electrochemical Society Proceedings 97-25 (1997) 1063).

Atomic Layer Epitaxy (ALE), joka tunnetaan myös nimellä Atomic Layer Chemical

30 Vapor Deposition (ALCVD) tai Atomic Layer Deposition (ALD), on tunnettu menetelmä ohutkalvojen kasvattamiseksi (US-patenttijulkaisu 4.085.430). Menetelmässä ohutkalvo kasvatetaan vuoroittaisten, saturoituvien pintareaktioiden avulla. Nämä reaktiot toteutetaan johtamalla kaasumaiset tai höyrystetyt lähtöaineet

reaktoriin vuorotellen ja huuhtelemalla reaktori inertillä kaasulla lähtöainepulssien välillä (T. Suntola, Thin Solid Films 215 (1992) 84; Niinistö et al., Materials Science and Engineering B 41 (1996) 23). Lisäksi ALE:lla voidaan kasvattaa tasapaksuisia kalvoja suurillekin pinta-aloille ja paksuuden ja koostumuksen kontrollointi reaktiosykliden lukumäärän avulla on tarkkaa ja yksinkertaista.

ALE-menetelmällä on aiemmin valmistettu TiO₂-kalvoja (Ritala et al., Thin Solid Films 225 (1993) 288, Chemistry of Materials 5 (1993) 1174 ja 6 (1994) 556) mutta esillä olevan keksinnön kohteena olevia bariumia ja strontiumia sisältäviä oksidihutkalvoja ei ole kyetty toistaiseksi valmistamaan ALE-menetelmällä itsekontrolloivasti. Myös yritykset kasvattaa suprajohdekalvoja itsekontrolloivasti ovat epäonnistuneet. Suurin syy siihen, ettei edellä mainittuja yhdisteitä ole valmistettu, on sopivien Ba- ja Sr-lähtöaineiden puuttuminen. Kyseisten alkuaineiden yhdisteistä vain harvat ovat haihtuvia ja niin CVD:ssä kuin ALE:ssäkin käytetyt lähtöaineet ovat olleet pääsääntöisesti yhtä yhdistetyyppiä eli β-diketonaatteja (W. A. Wojtcak, et al., Advances in Organometallic Chemistry 40 (1996) 215, Tiitta ja Niinistö, Chemical Vapor Deposition 3 (1997) 167). Ba:n ja Sr:n β-diketonaattien ongelmana on, etteivät ne reagoi ALE-menetelmässä tyypillisimmin käytettyjen happilähteiden H₂O, H₂O₂ tai O₂ kanssa lämpötiloissa, joissa ne eivät hajoaisi termisesti. CVD-menetelmässä on käytetty myös kyseisten metallien jodideja (P. Mårtensson ja A. Hårsta, Journal of Crystal Growth 156 (1995) 67), mutta tällöin joudutaan käyttämään lämpötiloja, jotka ovat liian korkeita useimpien sovelluskohteiden kannalta.

EP-hakemusjulkaisussa nro 344 352 kuvataan menetelmä kerrostettujen suprajohteiden valmistamiseksi jollain epitaksiamenetelmällä. Myös ALE-menetelmä on mainittu. Hakemusjulkaisussa myös luetellaan sopivia metallo-orgaanisia yhdisteitä, joita voidaan käyttää lähtöaineina näissä menetelmissä. Näiden joukossa on myös bariumsyklopentadienyli. Julkaisussa ei kuitenkaan ole kasvatettu kalvoa käyttämällä nimenomaan ALE-menetelmää ja lähtöaineena juuri bariumsyklopentadienyliä. EP-julkaisussa ei myöskään anneta suositeltavia olosuhteita kalvon kasvatukseen, sillä siinä ei kerrota, kuinka tai missä olosuhteissa syklopentadienyliyhdisteitä tulisi käyttää, kuinka happi tuodaan oksideihin tai mitä etuja seuraisi juuri bariumsyklopentadienylin käytöstä jonkin julkaisussa esitetyn vaihtoehtoisen epitaksiamenetelmän lähtöaineena.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa edellä kuvatut puutteellisuudet ja saada aikaan uusi menetelmä bariumia ja strontiumia sisältävien ohutkalvojen ja suprajohdemateriaalien valmistukseen.

- 5 Keksintö perustuu siihen havaintoon, että keksinnön mukaiset bariumin ja strontiumin yhdisteet ovat kaasufaasissa riittävän stabiileja, jolloin näitä yhdisteitä voidaan käyttää ALE-tekniikassa lähtöaineina ja näin kasvattaa kontrolloidusti bariumia ja strontiumia sisältäviä oksidihutkalvoja. Tällaisia höyrystettäviä bariumin ja strontiumin yhdisteitä ovat niiden syklopentadienyliyhdisteet. Kalvon kasvatuksessa kyseisiä barium- ja
10 strontiumyhdisteitä käytetään ALE-periaatteen mukaisen menetelmän lähtöaineina yhdessä reaktiivisen happilähtöaineen ja haihtuvan titaaniyhdisteen kanssa.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

- 15 Keksintöä ryhdytään seuraavassa tarkastelemaan oheisten piirustusten avulla.

Kuviossa 1 on esitetty monikomponenttisen kalvon koostumus eri komponenttien syklisuhteen funktiona.

- 20 Kuviossa 2 on esitetty ohutkalvosta tehty röntgendiffraktioanalyysi.

- Kuviossa 3 on esitetty 325 °C:ssa kasvatettujen kalvojen dielektrisyysvakiot syklisuhteen funktiona mitattuna rakenteesta ITO/SrTiO₃/Al, missä ITO on indium-tina-
25 oksidi.

- Keksinnön mukaisessa ratkaisussa oksidihutkalvoja kasvatetaan ALE-reaktorissa 100-700 °C:n, edullisesti 150-400 °C:n lämpötilassa. Substraattina voidaan käyttää joko levymäisiä (kuten lasi tai piikiekko) tai jauhemaisia materiaaleja. ALE-menetelmän
30 mukaisesti maa-alkalimetallin sisältävä syklopentadienyliyhdiste höyrystetään, minkä jälkeen reaktori huuhdellaan inertillä kaasulla, johdetaan happilähtöaine reaktoriin ja huuhdellaan toistamiseen inertillä kaasulla. Nämä kaikki vaiheet yhdessä muodostavat

yhden kasvatussyklin. Kasvatussykli toistetaan, kunnes kalvo on halutun paksuinen. Monikomponenttikalvo saadaan aikaan, kun vaihdetaan lähtöainetta.

5 Tämän keksinnön yhteydessä lähtöaineina käytetään bariumin tai strontiumin syklopentadienyliyhdisteitä. Näillä yhdisteillä tarkoitetaan jonkin kaavan I - IV mukaista yhdistettä.

	$M(Cp)_2$	(I)
	$M(Cp)_2L_n$	(II)
10	$M(Cp)X$	(III)
	$M(Cp)XL_n$	(IV),

joissa kaavoissa

M on Ba tai Sr,

15 Cp on syklopentadienyyliryhmä, jolloin kaavoissa I ja II esiintyvät Cp-ryhmät voivat olla keskenään erilaisia tai samanlaisia;

X on jokin muu -1 -arvoinen ligandi kuin Cp.

L_n on neutraali adduktiligandi, joka sitoutuu metalliin joko yhdestä tai useammasta atomistaan, ja n kuvaa sitoutuvien ligandien lukumäärää.

20

Kaavoissa I-IV syklopentadienyyliryhmät voivat myös olla samassa molekyylissä. Tällöin silta kahden Cp-ryhmän välillä koostuu substituoidusta tai substituoitumattomasta C_1-C_6 -ketjusta, jossa voi olla heteroatomi, joka on Si, N, P, Se tai S.

25

Ligandi X on sopivimmin β -diketonaatti tai sitä vastaava rikki- tai typpiyhdiste, halidi, amidi, alkoksidi, karboksylaatti tai Schiffin emäs.

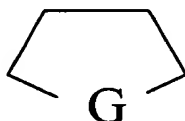
L on edullisesti

- (i) hiilivety,
 (ii) happea sisältävä hiilivety,
 (iii) typpeä sisältävä hiilivety,
 5 (iv) rikkiä sisältävä hiilivety,
 (v) fosforia sisältävä hiilivety,
 (vi) arseenia sisältävä hiilivety,
 (vii) seleeniä sisältävä hiilivety ja/tai
 (viii) telluuria sisältävä hiilivety.

10 Sopivimmin L on

- (a) amiini tai polyamiini,
 (b) bipyridiini,
 (c) ligandi, jota kuvataan kaavalla

15



(V)

20

jossa kaavassa G on -O-, -S-, tai -NR¹-, jossa R¹ on vety tai substituoitu tai substituoimaton, syklinen, lineaarinen tai haaroittunut, alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-, alkyylirylyli-, aryylialkyyli-, alkoksi-, tio-, syano- tai silyyliryhmä. R¹:n syklinen tai aromaattinen rengas voi sisältää heteroatomin. Kaavassa V esitetyssä ligandissa voi hiiliatomeihin kiinnittyneenä myös olla joko vety tai R¹:n kaltainen substituentti,

- (d) eetteri tai tioeetteri.

Kaavoissa I-IV esiintyvä syklopentadienyyliryhmä (Cp) on muotoa



jossa m on kokonaisluku 0-5,

Cp' on fuusioitunut tai yksittäinen syklopentadienyyliryhmä ja

- 5 R on 1-20 hiiltä sisältävä hiilivetyradikaali, edullisesti C₁-C₆ -hiilivety. R:t voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia. R voi olla substituoitu tai substituoimaton, syklinen, lineaarinen tai haaroittunut, alkyyl-, alkenyyl-, aryyli-, alkyyliryyl-, aryylialkyyl-, alkoksi-, tio-, amino-, syano- tai silyyliryhmä. Substituentin syklinen tai aromaattinen rengas voi sisältää
- 10 heteroatomia. Esimerkkeinä substituenteista voidaan mainita metyyli-, etyyli-, propyyli- ja isopropyyli-

- Edullisesti käytetään kaavan II mukaista organometallista kompleksia, jossa Cp on syklopentadienyyliryhmä, indenyyliryhmä tai fluorenyyliryhmä. Neutraalina adduktiligandina L (kaavat II
- 15 ja IV) käytetään esimerkiksi eettereitä, amiineja tai liuotinmolekyyliä (esim. tetrahydrofuraani), jotka sitoutuvat metalliin yhdestä atomista. Esimerkkeinä sopivista ligandeista, jotka sitoutuvat useammasta atomistaan metalliin voidaan mainita polyeetterit ja polyamiinit.

- 20 Keksinnön mukaan oksidihutkalvon lähtöaineena käytetään erityisen edullisesti bariumin tai strontiumin bis(pentametyylisyklopentadienyylin) tai bis(tri-isopropyyli-

- Keksinnön ensimmäisen edullisen sovellutusmuodon mukaan bariumin ja strontiumin
- 25 syklopentadienyyliryhmäyhdisteitä käytetään yhdessä haihtuvan titaaniyhdisteen (esim. halidi, alkoksidi, syklopentadienyyliryhmä, alkyylamidi) sekä reaktiivisen happilähtöaineen (esim. H₂O, H₂O₂) kanssa, jolloin voidaan ALE-menetelmällä kasvattaa kontrolloidusti BaTiO₃-, SrTiO₃- ja Ba_{1-x}Sr_xTiO₃-kalvoja alhaisissa kasvatuslämpötiloissa (325 °C). Kyseisiä lähtöaineita voidaan hyödyntää myös muiden bariumia ja/tai strontiumia
- 30 sisältävien oksidihutkalvojen ALE-kasvatuksissa.

Alla on lueteltu sellaisia titaaniyhdisteitä, joiden höyrynpaine on riittävä kasvatusalustan lämpötilaa matalammassa lämpötilassa, ja jotka siten soveltuvat käytettäväksi esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä. Niinpä haihtuvana titaaniyhdisteenä käytetään edullisesti yhtä tai useampaa seuraavista yhdisteistä:

- 5 – titaanihalidit, joista esimerkkeinä TiCl_4 , TiCl_3 , TiBr_3 , TiI_4 , TiI_3 ,
– titaanialkoksidit, joista esimerkkeinä $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ ja titaani(IV)2-etyyliheksoksidi,
– titaaninitraatti ($\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$),
– titaanin alkyyliaminokompleksit, joista esimerkkeinä tetrakis(dietyyliamino)titaani, tetrakis(dimetyyliamino)titaani, tetrakis(etyylimetyyliamino)titaani, tetrakis(isopropyylimetyyliamino)titaani, bis(syklopentadienyyli)bis(dimetyyliamino)titaani, tris(dimetyyliamino)(N,N,N'-trimetyylietyylidiamino)titaani ja tert-butyylitris(dimetyyliamino)titaani, lisäesimerkkejä soveltuvista yhdisteistä on kuvattu US-patentissa numero
15 5 659 057,
– titaanin syklopentadienyylikompleksit, joista esimerkkeinä $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiR}_2$, jossa R=alkyyli (esimerkiksi CH_3), bentsyyli (C_6H_5) tai karbonyyli, bis(t-butyylisyklopentadienyyli)titaanidikloridi, bis(pentametyylisyklopentadienyyli)titaanidikloridi ja $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$,
20 – titaanin silyyliamidokompleksit, kuten $\text{Ti}\{\text{N}_4[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\}$, lisäesimerkkejä soveltuvista yhdisteistä on esitetty US-patentissa numero 5 603 988,
– titaanidialkyyliditiokarbamaatit, ja
– titaani- β -diketonaatit, joista esimerkkeinä di(i-propoksidi)bis(2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidionaatto)titaani ja tris(2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidionaatto)titaani(III).
- 25

Erityisen edullisesti käytetään titaanitetraisopropoksidia ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$).

- 30 Happilähtöaine voi olla mikä tahansa ALE-tekniikassa käytettäväksi soveltuva hapen yhdiste. Edullisia happilähtöaineita ovat esimerkiksi vesi, happi ja vetyperoksidi ja vetyperoksidin vesiliuokset. Erityisen edullinen happilähtöaine on otsoni (O_3). Kirjallisuuden perusteella tiedetään, että käyttämällä otsonia happilähtöaineena saadaan

muodostuvista oksideista tiiviimpi materiaalikerroks ja siten oksidihutkalvon dielektrisyysvakiota voidaan parantaa.

Happilähtöaineena voidaan myös käyttää yhtä tai useampaa seuraavista yhdisteistä:

- 5 – typen oksidit, kuten N_2O , NO ja NO_2 ,
- halidi-happiyhdisteet, joista esimerkkeinä klooridioksidi (ClO_2) ja perkloorihappo ($HClO_4$), joiden yhteensopivuus maa-alkalimetallien kanssa on kuitenkin rajoitettu,
- perhapot ($-O-O-H$), joista esimerkkeinä perbentsoehappo (C_6H_5COOOH) ja peretikkahappo (CH_3COOOH),
- 10 – alkoholit, kuten metanoli (CH_3OH) ja etanoli (CH_3CH_2OH), ja
- erilaiset radikaalit, joista esimerkkeinä happiradikaali ($O^{\cdot\cdot}$) ja hydroksyyiliradikaali ($\cdot OH$).

15

Toisen edullisen sovellutusmuodon mukaan säädellään monikomponenttisten oksidikalvojen (esim. $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ ja $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$) eri binäärioksideja tuottavien kasvatussykliä (esim. $Ti-O$, $Sr-O$ ja $Ba-O$) suhteellisia määriä. Jos esimerkiksi Sr/Ti on 0,8-1,2, edullisesti noin 1, saadaan kiteinen kalvo (ks. esimerkki 1). Näin voidaan

20 koostumusta kontrolloida yksinkertaisesti ja tarkasti. Jotta kalvon koostumus olisi tasainen, kasvatussyklit toteutetaan siten, että eri materiaalit sekoittuvat mahdollisimman täydellisesti, eli 1-10, edullisimmin 1-2 samanlaista sykliä tulee peräkkäin.

25 Kolmannen edullisen sovellutusmuodon mukaan oksidikalvo kasvatetaan alhaisemmassa lämpötilassa ($250-300\text{ }^{\circ}C$) jolloin saadaan amorfinen ohutkalvo. Kalvon rakenne muuttuu kiteiseksi jälkikuumennuksen aikana. Jälkikuumennus suoritetaan kasvatuslämpötilaa korkeammassa lämpötilassa, ja sen kesto voi vaihdella. Keksinnön edullisen sovellutusmuodon mukaan jälkikuumennus kestää 60 min ja se suoritetaan

30 ilmavirrassa $500\text{ }^{\circ}C$:ssa.

Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Koska ALE-menetelmän mukaan kalvo kasvaa saturoituvien pintareaktioiden kautta, kasvu on itsekontrolloivaa, mikä

- puolestaan takaa erinomaisen konformaalisuuden. Kuten edellä esitetystä käy ilmi, strontiumin ja bariumin syklopentadienyliyhdisteitä voidaan käyttää höyrystyvinä laajalla lämpötila-alueella, jolloin reaktiolämpötilan ja metallien seossuhteen valinnalla sekä mahdollisella jälkikäsittelyllä voidaan tehokkaasti säätää valmistettavan
- 5 ohutkalvon rakennetta ja sen kiteisyyttä. Esillä olevat lähdeaineet ovat erityisen edullisia ALE-tekniikassa käytettäväksi myös siksi, ettei niistä jää merkittäviä hiili- tai vetyjäämiä lopputuotteeseen. Toisaalta bariumia ja strontiumia sisältävien oksidihutkalvojen dielektrisyysvakiot ovat erittäin korkeita, joten juuri näiden bariumin ja strontiumin oksidit ovat erityisen soveltuvia eristävien ohutkalvojen
- 10 materiaaliksi. Korkean dielektrisyysvakion ansiosta ne ovat erityisen soveltuvia muistipiireihin ja hilaoksideiksi. Käyttämällä bariumin syklopentadienyliyhdisteitä yhdessä haihtuvan titaaniyhdisteen kanssa päästään alhaisissa lämpötiloissa tapahtuvaan kasvatusprosessiin, mikä useimmissa eristekalvojen sovelluskohteissa on tärkeää.
- 15 Tämän hakemuksen yhteydessä eristävällä oksidihutkalvolla tarkoitetaan sellaista ohutkalvoa, jonka dielektrisyysvakio korkea. Dielektrisyysvakio vaihtelee kalvon paksuuden mukaan siten, että ohuemman kalvon dielektrisyysvakio on alhaisempi. Esimerkiksi voidaan todeta, että noin 50 nm:n paksuiselle kalvolle korkea dielektrisyysvakio on noin 50 tai enemmän, edullisesti noin 100 tai enemmän.
- 20 Keksinnön mukaisia ohutkalvoja käytetään edullisesti erilaisten elektroniikkakomponenttien dielektrikalvoina. Keksinnön mukaisia kalvoja kasvatetaan esimerkiksi platina- (Pt), RuO_2 -, IrO_2 -, SrRuO_3 -, LaSrCoO_3 -, IrO_2/Ir , RuO_2/Pt -, piidioksidi- (SiO_2), piinitridi- ja piipinnoille.
- 25 Esillä olevan keksinnön avulla voidaan valmistaa yllä mainittujen ohutkalvojen lisäksi myös esim. johdannossa mainittuja korkean lämpötilan suprajohteita, esim. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (x on 0-1), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{5+(2n-1)+\delta}$ ja $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{5+(2n-1)+\delta}$, sekä niiden kanssa hilasopivia eristeitä kuten $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ja $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$ (D. L. Schulz ja T. J. Marks,
- 30 Advanced Materials 6 (1994) 719).

Keksinnön havainnollistamiseksi esitetään seuraavassa kolme esimerkkiä.

Esimerkki 1

5 SrTiO₃-kalvoja kasvatettiin virtaustyyppisessä F-120 ALE-reaktorissa (Mikrokemia Oy) lämpötilassa 325 °C. Strontiumlähtöaineena käytettiin bis(tri-isopropyyylisyklopentadienyyli)strontiumin THF-adduktia Sr(C₅(ⁱC₃H₇)₃H₂)₂THF_p, jossa p = 0-2 ja THF on tetrahydrofuraani, ja joka höyrystettiin reaktorissa lämmittämällä se 100 °C lämpötilaan. Titaanilähtöaineena käytettiin titaanitetraisopropoksidia (Ti(OⁱC₃H₇)₄), joka höyrystettiin reaktorissa 40 °C lämpötilassa. Happilähteenä 10 käytettiin vettä, joka johdettiin reaktoriin sen ulkopuolelta. TiO₂:n kasvatus kyseisistä lähtöaineista on kuvattu aiemmin (Ritala et al., Chemistry of Materials 5 (1993) 1174).

SrTiO₃:n kasvatus toteutettiin vuoroittaisten Ti-O ja Sr-O kasvatussykliä avulla. Ti-O sykli koostui neljästä vaiheesta: (i) 0.6 s Ti(OⁱC₃H₇)₄ pulssi, (ii) 0.5 s huuhtelu inertillä 15 typpikaasulla, (iii) 0.6 s H₂O pulssi, ja (iv) 0.5 s huuhtelu typpikaasulla. Vastaavasti Sr-O sykli koostumus oli: (i) 0.6 s Sr(C₅(ⁱC₃H₇)THF_p pulssi, (ii) 0.5 s huuhtelu typpikaasulla, (iii) 0.5 s H₂O pulssi, ja (iv) 0.5 s huuhtelu typpikaasulla. Kalvon koostumusta säädeltiin Ti-O ja Sr-O syklien suhteella. Ti-O ja Sr-O syklien vuorottelu toteutettiin siten, että korkeintaan kaksi samanlaista sykliä tuli peräkkäin. Esimerkiksi 20 syklien suhde Ti-O/Sr-O = 1:1 saavutettiin toistamalla syklityskaavaa q[(Ti-O)(Sr-O)] ja suhde Ti-O/Sr-O = 3:4 kaavalla q[(Ti-O)(Sr-O)(Ti-O)(Sr-O)(Ti-O)(Sr-O)(Sr-O)], joissa kaavoissa q osoittaa, kuinka monta kertaa kyseinen jaksotus toistettiin. Siten q määrää kalvon paksuuden.

25 Kun kalvot kasvatettiin 325 °C lämpötilassa niiden koostumus vaihteli syklisuhteen mukaan (kuvio 1). Kuviossa esitetyn käyrän lineaarisuus on osoitus siitä, että koostumusta voidaan hyvin kontrolloida syklisuhteen avulla. Kalvot, joiden Sr/Ti suhde oli lähellä arvoa 1, olivat röntgendiffraktiomittauksen mukaan kiteistä SrTiO₃:a (kuvio 2). TOF-ERDA-mittaukset (Time-of-Flight Elastic Recoil and Detection Analysis) 30 osoittivat, että kalvoissa on alle 0.2 at.% hiili- ja vetyjämiä, muiden mahdollisten epäpuhtausjäämien ollessa niin pieniä, että niitä ei voi kyseisellä menetelmällä havaita.

Kuviossa 3 on esitetty jälkikäsittelyn vaikutus kalvon dielektrisyysvakioon. Jälkikäsittelimättömien kalvojen dielektrisyysvakio on maksimissaan 118, mutta kuumennus ilmassa 500 °C lämpötilassa 60 min kasvattaa dielektrisyysvakiota merkittävästi suurimpien arvojen ollessa 180. Jälkikuumennus kasvatti myös röntgenheijastusten intensiteettiä osoittaen parantunutta kalvon kiteisyyttä.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukainen prosessi toistettiin käyttäen kasvatuslämpötilana 250 °C. Näin kasvatetut kalvot olivat amorfisia, mutta ne saatiin kiteytymään kuumentamalla ilmassa 500 °C lämpötilassa 60 min.

Esimerkki 3

BaTiO₃-kalvoja kasvatettiin esimerkissä 1 esitetyllä tavalla, mutta käyttäen Sr(C₅(¹C₃H₇)₃H₂)₂THF_p:n sijaan bis(pentametyylisyklopentadienyyl)bariumin THF adduktia Ba(C₅(CH₃)₅)THF_p, missä x = 0-2. Kasvatuslämpötila oli 250°C. Käyttäen kasvatussyklisuhdetta (Ti-O)/(Ba-O) = 6:5, saatiin kalvo, joka oli amorfinen. Kun tätä kalvoa kuumennettiin ilmassa 500 °C:ssa 60 min se kiteytyi BaTiO₃:ksi, jonka dielektrisyysvakioksi mitattiin 165.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä oksidihutkalvojen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kalvot valmistetaan ALE-prosessilla käyttämällä lähtöaineena strontiumin ja/tai bariumin syklopentadienyliyhdisteitä yhdessä yhden tai useamman haihtuvan titaaniyhdisteen sekä reaktiivisen happilähtöaineen kanssa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kasvatettava oksidihutkalvo on eristävä.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 1-10, edullisimmin 1-2, samanlaista kasvatussykliä tulee peräkkäin, kun yhden kasvatussyklin muodostaa Ba-, Sr- tai haihtuvan titaaniyhdisteen syöttö, inerttihuuhdeltu, happilähtöaineen syöttö ja toinen inerttihuuhdeltu.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että maa-alkalimetalliyhdisteen ja titaaniyhdisteen sykliuhde on 0,8-1,2.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haihtuva titaaniyhdiste on titaanihalidi, titaanialkoksidi, titaaninitraatti ($\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$), titaanin alkyyliminokompleksi, titaanin syklopentadienylikompleksi, titaanin silyylimidokompleksi, titaanidialkyyliditiokarbamaatti tai titaani- β -diketonaatti.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalvon kasvatusalustana on platina (Pt), RuO_2 , IrO_2 , SrRuO_3 , LaSrCoO_3 , IrO_2/Ir , RuO_2/Pt , piidioksidi (SiO_2), piinitridi tai piipinta.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiivisena happilähtöaineena käytetään happea (O_2), vesihöyryä, vetyperoksidia tai vetyperoksidin vesiliuosta ja/tai otsonia.
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lähtöaineen kaava on $\text{M}(\text{Cp})_2$ tai $\text{M}(\text{Cp})_2\text{L}_n$, missä
 - M on Sr tai Ba,

- Cp on fuusioitunut tai yksittäinen syklopentadienyyiliryhmä muotoa $Cp'R_mH_{5-m}$, missä
 - m on kokonaisluku 0-5 ja
 - R on hiilivetyryhmä, hiilivetyryhmät ovat joko samanlaisia tai toisistaan poikkeavia,
 - Cp-ryhmät ovat joko samanlaisia tai erilaisia,
 - L_n on neutraali adduktiligandi, joka sitoutuu metalliin joko yhdestä tai useammasta atomistaan.
9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
- Sr- ja/tai Ba-lähtöaine on muotoa $M(Cp)X$ tai $M(Cp)XL_n$, missä
 - M on Sr tai Ba,
 - Cp on fuusioitunut tai yksittäinen syklopentadienyyiliryhmä $Cp'R_mH_{5-m}$, missä
 - m on kokonaisluku 0-5 ja
 - R on hiilivetyryhmä, R:t ovat joko samanlaisia tai toisistaan poikkeavia,
 - X on jokin muu –1 –arvoinen ligandi kuin Cp ja
 - L on neutraali adduktiligandi, joka sitoutuu metalliin joko yhdestä tai useammasta atomistaan.
10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syklopentadienyyiliryhmä on syklopentadienyyli, pentametyylisyklopentadienyyli, triisopropyyllisyklopentadienyyli, indenyyli tai fluorenyyli.
11. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että Cp-ryhmät sisältyvät samaan molekyyliin.
12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kahden Cp-ryhmän välinen silta muodostuu substituoidusta tai substituomattomasta $C_1 - C_6$ –hiiliketjusta.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sillan muodostava hiiliketju sisältää heteroatomin, joka on pii, typpi, fosfori, seleeni tai rikki.

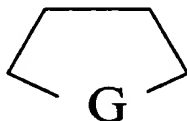
14. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R on substituoitu tai substituimaton, syklinen, lineaarinen tai haaroittunut, alkyyli-,
5 alkenyyli-, ariyli-, alkyyliaariyli-, ariylialkyyli-, alkoksi-, tio-, amino-, syano- tai silyyliryhmä.

15. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että neutraali adduktiligandi L on

- (i) hiilivety,
- 10 (ii) happea sisältävä hiilivety,
- (iii) typpeä sisältävä hiilivety,
- (iv) rikkiä sisältävä hiilivety,
- (v) fosforia sisältävä hiilivety,
- (vi) arseenia sisältävä hiilivety,
- 15 (vii)seleeniä sisältävä hiilivety ja/tai
- (viii)telluuria sisältävä hiilivety.

16. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että L on

- (a) amiini tai polyamiini,
- (b) bipyridiini,
- 20 (c) ligandi, jota kuvataan kaavalla



(V)

jossa kaavassa G on $-O-$, $-S-$, tai $-NR^1$, jossa R^1 on vety tai substituoitu tai substituimaton, syklinen, lineaarinen tai haaroittunut, alkyyli-, alkenyyli-,
25 ariyli-, alkyyliaariyli-, ariylialkyyli-, alkoksi-, tio-, syano- tai silyyliryhmä ja

jokaiseen kaavan mukaisen renkaan hiiliatomissa on R^1 :n kaltainen substituentti, jotka ovat joko samanlaisia tai toisistaan poikkeavia.

(d) eetteri tai

(e) tioeetteri.

- 5 17. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, jossa L on eetteri, polyeetteri, amiini, polyamiini, bipyridiini tai tetrahydrofuraani.
18. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että X on β -diketonaatti tai sitä vastaava rikki tai typpiyhdiste, alkyyli, halidi, amidi, alkoksidi, karboksylaatti tai Schiffin emäs.
- 10 19. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalvon kasvatus tapahtuu 250-300 °C:ssa ja kasvatuksen jälkeen suoritetaan jälkikuumennus tapahtuu kasvatuslämpötilaa korkeammassa lämpötilassa, edullisesti 500 °C:ssa.

(57) Tiivistelmä:

Tämä keksintö koskee menetelmää bariumia ja/tai strontiumia sisältävien oksidihutkalvojen valmistamiseksi. Menetelmän mukaan tällaisia ohutkalvoja valmistetaan ALE-tekniikalla käyttäen barium- ja strontiumlähtöaineina niiden syklopentadienyyliyhdisteitä. Keksinnön avulla valmistettavalla ohutkalvolla on suuri dielektrisyysvakio ja erinomainen konformaalisuus.